

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST****End of Result Set****Generate Collection**

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 17, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-296709

DERWENT-WEEK: 198448

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrophotographic photoreceptor with improved repeating properties - contains 1,10-ethenyl heptalene hydrazone deriv. as charge transport substance

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

CANON KK

CANO

PRIORITY-DATA: 1983JP-0055109 (April 1, 1983)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 59182460 A	October 17, 1984	N/A	005	N/A

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP59182460A	April 1, 1983	1983JP-0055109	N/A

INT-CL (IPC): G03G 5/06; H01L 31/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP59182460A

## BASIC-ABSTRACT:

Photoreceptor contains hydrazone cpd. of formula (I): In (I) R1 and R2 each is alkyl, aralkyl or aryl, which each may be subst'd., but the case that both R1 and R2 are alkyl is excluded; and R3 and R4 each is H, halogen, alkyl or alkoxy. Charge transporting layer is formed by coating soln. prep'd. by dissolving (I), binder and, opt. conventional additives in proper solvent, and drying it. Pref. thickness is 8-20 microns. Usable binder is e.g. acryl resin, polycarbonate, poly-N-vinylcarbazole, etc. Charge generating layer may be made up of inorganic photoconductor or organic pigment or dye, and opt. binder. Pref. thickness is 0.05-3 micron.

ADVANTAGE - When (I) is used as charge transporting substance in photoreceptor of the type which has charge generating layer and charge transporting layer as its essential constituent layers, photoreceptivity is greatly enhanced, residual potential is decreased to great extent, and repeating characteristics are markedly improved. /0

TITLE-TERMS: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEIVER IMPROVE REPEAT PROPERTIES CONTAIN ETHENYL HYDRAZONE DERIVATIVE CHARGE TRANSPORT SUBSTANCE

DERWENT-CLASS: A89 E15 G08 P84 S06

CPI-CODES: A12-L05D; E09-D02; G06-F06;

EPI-CODES: S06-A01A1;

**WEST**

Generate Collection

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 17, 1984

PUB-NO: JP359182460A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59182460 A

TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

PUBN-DATE: October 17, 1984

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAKAI, KIYOSHI

ISHIKAWA, SHOZO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC

N/A

APPL-NO: JP58055109

APPL-DATE: April 1, 1983

US-CL-CURRENT: 430/58.8

INT-CL (IPC): G03G 5/06; H01L 31/08

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electrophotographically useful sensitive body by incorporating a hydrazone type photoconductive substance into a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A hydrazone compound represented by general formula 1 is incorporated into an electrophotographic sensitive body. In the formula, each of R1 and R2 is optionally substituted alkyl, aralkyl or aryl, both of them are not alkyl, and each of R3 and R4 is H, halogen, alkyl or alkoxy.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—182460

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 5/06  
H 01 L 31/08

識別記号  
1 0 4

庁内整理番号  
7124—2H  
7216—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭58—55109

⑯ 出 願 昭58(1983)4月1日

⑰ 発 明 者 酒井清志  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑱ 発 明 者 石川昌三

東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑲ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号

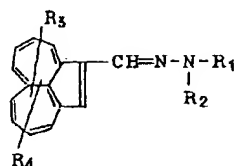
⑳ 代 理 人 弁理士 狩野有

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)



(式中  $R_1$  および  $R_2$  は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表し、但し  $R_1$  および  $R_2$  が共にアルキル基である場合を除くものとし、 $R_3$  および  $R_4$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基もしくは置換アミノ基を表す)で示されるヒドラゾン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

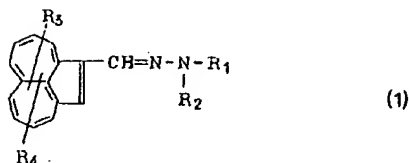
本発明は電子写真感光体、詳しくはヒドラゾン系化合物から成る新規な有機光導電性物質を含有する感光層を有する電子写真用感光体に関

する。

従来電子写真感光体としては無機光導電性物質のセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛を用いたものや、ポリ-N-ビニルカルbazoolに代装される光導電性ポリマーや、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリンの如き低分子の各種有機光導電性物質を用いたものが知られている。

本発明者等は低分子の有機光導電性物質の場合、適当なバインダー樹脂を選択することにより、成膜性の良い感光層を形成することができるので低分子有機光導電性物質について鋭意研究した結果、下記一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物を感光層に用いることにより電子写真的に極めて有用な感光体の得られることを見出し本発明に到達したものである。

本発明は、一般式(1)

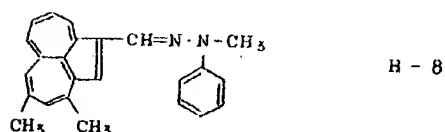
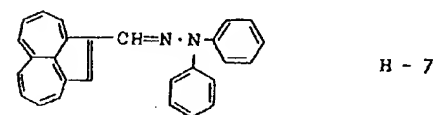
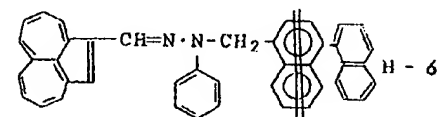
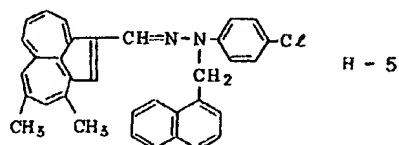
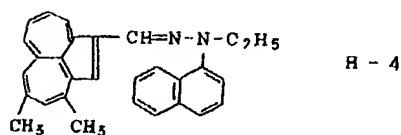
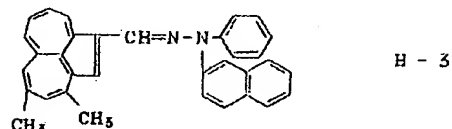
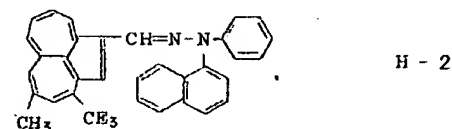
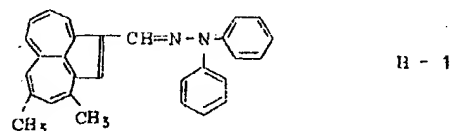


(式中、 $R_1$  および  $R_2$  はメチル、エチル、プロピル、ブチルなどの直鎖状又は分枝状のアルキル基、ベンジル、フェネチルなどのアラキル基もしくはフェニル、ナフチル、トリルなどのアリール基を被わし、これらのアルキル基、アラキル基もしくはアリール基は置換基を有してもよく、置換基としてはメチル、エチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブトキシアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェネチルアミノ、ジフェニルアミノなどの置換アミノ基、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などがあげられ、但し  $R_1$  および  $R_2$  が共にアルキル基である場合を除くものとし、 $R_3$  および  $R_4$  は水素原子、塩素、臭素、ヨウ素などのハロ

ゲン原子、メチル、エチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基を被わす)で示されるヒドラゾン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体からなる。

一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物について具体的化合物を下記に例示する。

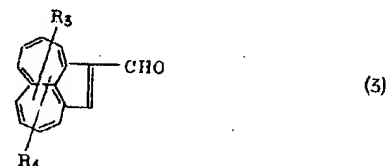
化合物例



本発明に用いられる一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物は、一般式(2)



(式中  $R_1$  および  $R_2$  は一般式(1)における  $R_1$  および  $R_2$  と同一の意義を有する)で示されるヒドラジン又はその塩と、一般式(3)



(式中  $R_3$  および  $R_4$  は一般式(1)における  $R_3$  および  $R_4$  と同一の意義を有する)で示されるアルデヒドとを常法により溶液中で反応させて得られる。

一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物を含有する電子写真感光体としては、有機光導電性物質を用いたいずれのタイプの電子写真感光体にも適用できるが好ましいタイプとしては、

(1) 電子供与性物質と電子受容性物質との組

合せにより電荷移動錯体を形成したもの、

(2) 有機光導電体に染料を添加して増感したもの、

(3) 正孔マトリックスに顔料分散したもの、

(4) 電荷発生層と電荷輸送層に機能分離したもの、

(5) 染料と樹脂とから成る共晶錯体と有機光導電体を主成分とするもの、

(6) 電荷移動錯体中に有機ないし無機の電荷発生材料を添加したもの、等があり、そのうちでも、(3)~(6)が望ましいタイプである。さらに(4)タイプの感光体とした場合、つまり電荷発生層と電荷輸送層の二層に機能分離した感光体の電荷輸送層に用いる電荷輸送材料として一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物を使用した場合特に感光体の感度が良くなり残留電位も低い。又この場合繰り返し使用時における感度の低下、残留電位の上昇も実用上無視しうる程度に抑えることができる。そこで(4)タイプの感光体について説明する。

アモーフアスシリコン等の無機物質やピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、スクアリック酸顔料、アゾ系顔料、多環キノン系顔料等の有機物質があげられる。電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ 以下好ましくは0.05~3 $\mu$ が望ましい。

電荷発生層は用いる電荷発生材料の種類により真空蒸着、スパッタリング、グロー放電ないしは塗工等の手段によつて設ける。塗工に際しては、電荷発生材料をバインダーなしで設ける場合や、樹脂分散液として設ける場合や、バインダーと電荷発生材料の均一溶液として設ける場合等がある。

電荷発生層が電荷発生材料の樹脂分散液ないしは溶液を塗布して形成される場合は用いるバインダー量が多いと感度に影響するため電荷発生層中に占めるバインダーの割合は80%以下

層構成としては導電層、電荷発生層、電荷輸送層が必須であり、電荷発生層は電荷輸送層の上部あるいは下部のいずれであつても良く、繰り返し使用するタイプの電子写真感光体においては主として物理強度の面から、場合によつては帯電性の面から、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層することが好ましい。導電層と電荷発生層との接着性を向上する目的で接着層を設けることができる。

導電層としては、導電性が付与されていればよく、従来用いられているいずれのタイプの導電層であつてもさしつかえない。接着層の材質としてはカゼイン等の従来用いられてきた各種バインダーが用いられる。接着層の厚さは0.1~5 $\mu$ 、好ましくは0.5~3 $\mu$ が適当である。

電荷発生層に用いる電荷発生材料としては光を吸収し極めて高い効率で電荷担体を発生する材料であればいずれの材料であつても使用することができ、好ましい材料としてはセレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、

好ましくは40%以下が望ましい。電荷発生層に用いるバインダーとしてはポリビニルブチラール等の従来用いられてきた各種樹脂が用いられる。

上記いずれかの方法で設けられた電荷発生層上に電荷輸送層を設ける。電荷輸送層の膜厚は5~30 $\mu$ 、好ましくは8~20 $\mu$ である。

本発明に用いるヒドラゾン系化合物はそれ自身被膜形成能をもたないので、各種バインダー樹脂と共に適当な有機溶剤に溶かした液を通常の方法で乾燥し電荷輸送層を形成する。バインダーとしてはアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂等従来用いられている各種バインダーを使用することができる。又ポリ-N-ビニルカルbazールの様にそれ自身電荷輸送能力をもつ光導電性ポリマーをバインダーとして使用することもできる。

本発明に用いられるヒドラゾン系化合物は正孔輸送性であり、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合、電

荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電、露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、そのあと表面に達して負電荷を中和し表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。顕像化するには従来用いられてきた種々の現像法を用いることができる。

(4)タイプ以外の感光体に関しては、これまで公表された数多くの文献に詳しいのでここでは説明を省略する。

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く利用することができる。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

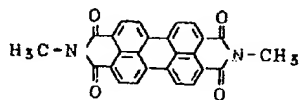
アルミ板上にカゼインのアノモニア水溶液(カゼイン1.2g、28%アノモニア水1g、水222ml)をマイヤーバーで塗布乾燥し、塗工量1.0g/m<sup>2</sup>の接着層を形成した。次に下記構造

本感光体の帯電特性を示す。

Vo-625V、Rv99%、E<sub>1/2</sub>92lux.sec

#### 実施例 2~8

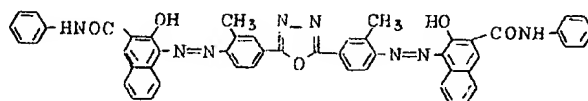
厚さ100μのアルミ板上に下記構造を有する顔料を真空蒸着し厚さ0.15μの電荷発生層を形成した。



次にポリエステル樹脂(バイロン200、東洋紡績製)5gと前記例示ヒドラゾン系化合物H-2~H-8を5gとをジクロルメタン150mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布乾燥し、塗工量が1.1g/m<sup>2</sup>の電荷輸送層を形成した。作成した電子写真感光体を実施例1と同様に帯電特性を調べた。その結果を次表に示す。

特開昭59-182460(4)

を有するジスアゾ顔料5gとブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2gをエタノール95mlに溶かした



液と共に分散した後、接着層上に塗工し、乾燥後の塗工量が0.2g/m<sup>2</sup>の電荷発生層を形成した。

次に例示ヒドラゾン系化合物H-1を5g、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパンカーボネート(粘度平均分子量30000)5gをジクロルメタン150mlに溶解した液を電荷発生層上に塗布、乾燥し塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>の電荷輸送層を形成した。このようにして作成した電子写真感光体を川口電機製静電複写紙試験装置Model SP-428を用いてスタチック方式で⊖5KVでコロナ帯電し、暗所で10秒間保持した後照度5luxで露光し帯電特性を調べた。

初期電位をVo(V)、暗所での10秒間の電位保持率をRv(%)、半減減感光量をE<sub>1/2</sub>(lux.sec)とし

表(帯電特性)

実施例	ヒドラゾン系化合物 H-	Vo (-v)	Rv (%)	E <sub>1/2</sub> (lux.sec)
2	H-2	610	99	9.6
3	H-3	620	99	9.8
4	H-4	600	99	9.4
5	H-5	620	99	10.3
6	H-6	605	99	9.1
7	H-7	610	99	8.9
8	H-8	600	99	8.7

#### 実施例 9

アルミ板上にセレン・テルル(テルル10%)を真空蒸着し厚さ0.8μの電荷発生層を形成した。

次に実施例1で用いた電荷輸送層と同じものを塗布乾燥し、塗工量を1.1g/m<sup>2</sup>とした。

作成した電子写真感光体を実施例1と同様に帯電特性を調べた。

Vo-530V、Rv98%、E<sub>1/2</sub>6.7lux.sec

#### 実施例 10

実施例1で用いたヒドラゾン系化合物H-1を5gとポリ-N-ビニルカルバゾール(分子量30万)5gをジクロルメタン150mlに溶解した液にβ型銅フタロシアニン1.0gを添加し、分散後、実施例1で用いたカゼイン層を設けたアルミ板のカゼイン層の上に塗布乾燥し、塗工量を $10g/m^2$ とした。

作成した電子写真感光体の帯電測定を実施例1と同様にして行い、次の特性値を得た。但し帯電極性を正とした。

$V_0 \oplus 470V$ ,  $R_v 87\%$ ,  $E_k 19.3lux \cdot sec$

#### 実施例 11

表面が清浄にされた0.2mm厚のモリブデン板(基板)をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し約 $5 \times 10^{-6}$  torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を150℃に安定させた。その後水素ガスとシランガス(水素ガスに対し15容量%)を槽内に導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定さ

せた。次に誘導コイルに5MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ30Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモーフアスシリコン膜を生長させ膜厚が2μとなるまで同条件を保つた後グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし基板温度が100℃になるのを待つて、水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を $10^{-5}$  torr以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次にこのアモーフアスシリコン層の上に実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電、露光実験装置に設置し、-6KVでコロナ帯電し直ちに光像を照射した。光像はタングステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに正荷電性の現像剤(トナーとキャリアを含む)を感光体表面にカスケードすることによつて感光体表面に良好なトナー画像を得た。